Additionsreaktionen von radikalartigen organischen Metallverbindungen; eine neue Darstellungsweise von Hyponitriten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität

Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Wilhelm Vollmer

aus Gernrode-Harz

Gernrode-Harz

Buchdruckerei und Verlagsanstalt Erich Padelt

1926

Referent: Professor Dr. Weitz.

Korreferent: Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Vorländer.

Tag der Promotion: 12. Mai 1926.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544303_0017

Additionsreaktionen von radikalartigen organischen Metallverbindungen; eine neue Darstellungsweise von Hyponitriten.

Theoretischer Teil.

I.

Wie die Beobachtungen der letzten Jahrzehnte gezeigt haben, sind verschiedene organische Körperklassen imstande, Alkalimetalle als solche direkt zu addieren.

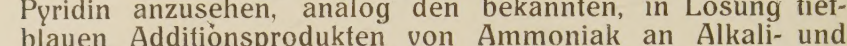
Hierher gehören zunächst die rein aromatischen Ketone. Die Reaktion ist von Beckmann und Paul [1]) entdeckt. Schlenk [2]) hat die Additionsprodukte später eingehend untersucht, analysiert und als sogen. „Metallketyle“ aufgefaßt: $R—C^{III}—R'$. Er hat dann weiter gefunden, daß nicht nur die $\diagup\!\diagdown O\text{-}Me$ aromatischen Ketone, sondern auch Verbindungen mit den ungesättigten Gruppen $>C=C<$; $>C=N—$ und $—N=N—$ Alkalimetall addieren können Als Beispiele dafür seien genannt: Stilben ($C_6H_5CH=CH\,C_6H_5$); Benzophenon-phenylimid ($[C_6H_5]_2 C=N.\,C_6H_5$) und Azobenzol ($C_6H_5—N=N—C_6H_5$).

Schließlich sind das Pyridin und seine Homologen zu erwähnen. Sie geben ebenfalls mit Alkalimetall Additionsverbindungen ohne Wasserstoffentwicklung. Näher untersucht ist nur das Pyridinnatrium, das von Anderson [3]) entdeckt ist und für das Emmert [4]) die Zusammensetzung Na+2 Pyridin festgestellt hat.

Alle diese Alkalimetall-Additionsprodukte sind intensiv gefärbt und sehr luft- und wasserempfindlich. Beckmann wie Schlenk zeigten, daß die Ketyle auch trockenes Kohlendioxyd lebhaft absorbieren unter Bildung von sehr zersetzlichen Alkalisalzen saurer Kohlensäureester. Auch das Monopyridin-Natrium (Na+Pyridin) — aus der Di-Verbindung durch Evakuieren bei 130° erhalten — addiert nach einer kurzen Notiz Emmerts [5]) CO_2 unter Entstehung nicht näher charakterisierter Produkte.

[1]) A 266,1; [2]) B 44,1182; 46,2840; 47,473
[3]) A 154,271; [4]) B 47,2598; [5]) B 50,33.

Das Pyridinnatrium, dem Emmert in der Monoverbindung die Formeln



gibt, ist wohl richtiger als Natrium mit komplex gebundenem Pyridin anzusehen, analog den bekannten, in Lösung tiefblauen Additionsprodukten von Ammoniak an Alkali- und Erdalkalimetalle, z. B. $Ca(NH_3)_6$ oder Natrium-Ammonium. Auch die Ketyle lassen sich, wenigstens formal, als komplexe Alkalimetalle auffassen, z. B. $Na[(C_6H_5)_2CO]$. Schmidlin gibt in seiner Monographie „Das Triphenylmethyl" dieser Auffassung sogar entschieden den Vorzug vor der von Schlenk.

1. Einwirkung von NO auf Pyridinnatrium.

Der Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung war eine Beobachtung von Weitz und König [1]) an freien Dipyridinium-Radikalen. Die Autoren ließen auf diese Verbindungen in Gegenwart von CO_2 Stickoxyd einwirken. Dabei entstand neben den zugehörigen Dipyridiniumbicarbonaten Stickoxydul, das formale Anhydrid der untersalpetrigen Säure. Diese Produkte wurden aufgefaßt als Spaltstücke der Dipyridinium-hyponitrite, die primär durch Addition von 2NO an die Radikale gebildet sein sollten:

$$R^{II} + 2\,NO \rightarrow R^{II}O_2N_2;\quad R^{II}O_2N_2 + 2H_2CO_3 \rightarrow H_2O + R^{II}(HCO_3)_2 + N_2O$$

Es lag daher nahe, zu untersuchen, ob das NO, wie auf die in ihren chemischen Reaktionen metallähnlichen Pyridinium-Radikale, so auch auf die oben erwähnten komplexen Alkalimetallverbindungen unter Hyponitritbildung einwirkt, und ob hierbei die untersalpetrige Säure als Natriumsalz wirklich zu fassen ist.

Der Versuch hat ergeben, daß sowohl das Pyridinnatrium als auch die Metallketyle sehr prompt mit NO unter Hyponitritbildung reagieren, beispielsweise nach der Gleichung:

$$2\,Na\,Py_2 + 2\,NO \rightarrow Na_2\,O_2\,N_2 + 4\,Py$$

Besonders bei der Pyridinverbindung verläuft diese Umsetzung so glatt, daß wir es geradezu mit einer neuen Darstellungsweise [2]) zu tun haben. Anfangs stellte sich zwar die Schwierigkeit ein, daß das recht kompakte Pyridinnatrium nur oberflächlich reagierte. Wenn man jedoch ein Gemisch von Pyridin und Benzol verwendet, entsteht das Produkt in so fein verteilter Form, daß die Absorption ungehindert vonstatten geht.

Methoden, nach denen sich Hyponitrit bildet, sind in der Literatur in sehr großer Zahl beschrieben. Da die untersalpetrige Säure auf der bis zum Ammoniak reichenden Stufenleiter der Reduktionsprodukte der Salpetersäure: HNO_3; HNO_2; $(HON)_2$; $HONH_2$; HNH_2 die Stelle zwischen der salpetrigen Säure und dem Hydroxylamin einnimmt, erscheint ihre Bildung möglich durch Reduktion der ihr vorausgehenden oder durch Oxydation der ihr folgenden Glieder.

[1]) B 55,2866; [2]) Weitz und Vollmer, B 57,1015

Die Entdeckung der untersalpetrigen Säure ist Maumené [1]) zuzuschreiben. Bei der Reduktion von Alkalinitrat mit festem Natriumamalgam erhielt er eine Lösung, aus der bei Zusatz von Silbernitrat, nach Abstumpfen des Alkalis mit Essigsäure, ein gelber Körper ausfiel, dem er die Zusammensetzung AgON gab. Die ersten exakten Angaben über Hyponitrite und eine erste Darstellungsweise nach dem Vorbild von Maumené stammen von Divers [2]) aus dem Jahre 1871. Dieser Forscher führte auch das später allgemein üblich gewordene Verfahren ein, die Säure in Gestalt ihres schwerlöslichen Silbersalzes abzuscheiden. Verschiedentlich versuchte man in der Folge die Reduktionsmittel zu ändern und statt des Nitrats das Nitrit zu verwenden. So empfahl Tanatar [3]) Natriumnitritlösung nicht mit festem, sondern flüssigem ca 1% Natriumamalgam zu reduzieren; dadurch erhöhe sich die Ausbeute um das doppelte derjenigen von Divers. Durch Elektrolyse wässriger Nitritlösungen unter Anwendung von Quecksilber als Kathode erhielt Zorn [4]) ebenfalls Hyponitrit, desgleichen [5]), wenn er zur Reduktion frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat benutzte. Die Angabe von Mencke [6]), daß durch Schmelzen von Nitrit mit Eisenfeilspänen untersalpetrigsaures Natrium entsteht, ist durch andere Forscher (Zorn, Hantzsch) bestritten worden.

Nach dem Oxydationsverfahren kann man untersalpetrige Säure gewinnen, wenn man nach Thum [7]) Hydroxylamin mit gewissen Metalloxyden oxydiert, z. B. Silberoxyd, Quecksilberoxyd und Kupferoxyd. Als eine eigentümliche Oxydation erscheint ferner die Spaltung der aus Benzolsulfochlorid und Hydroxylamin gebildeten Benzsulfhydroxamsäure [8]) durch Alkali in Benzolsulfinsäure und untersalpetrige Säure nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5SO_2 \cdot NHOH + 2KOH \rightarrow 2C_6H_5SO_2K + H_2O_2N_2 + H_2O$$

Die wichtigste der bekannten Methoden ist wohl die von Divers aus dem Jahre 1889 [9]). Sie ist dann von Kirschner [10]) und Raschig [11]) aufgenommen und zum Teil umgearbeitet worden. Im Prinzip läuft sie in der entscheidenden letzten Phase ebenfalls auf eine Oxydation des Hydroxylamins hinaus: Aus frisch dargestelltem K- bezw. Na-Bisulfit und Natriumnitrit entsteht nach folgender Gleichung beispielsweise das hydroxylamin-disulfosaure Kalium [oxy-imidosulfonsaures Kalium]:

$$\begin{matrix} O_3KS \\ O_3KS \end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + O\,NOH \rightarrow \begin{matrix} O_3KS \\ O_3KS \end{matrix}\!\!>\!NOH + H_2O$$

Durch Verseifung dieses Salzes bildet sich das hydroxylamin-monosulfosaure Salz [oxy-amidosulfonsaures Kalium]:

$$HON\!<\!\begin{matrix} SO_3K \\ SO_3K \end{matrix} + HOH \rightarrow KHSO_4 + HON\!<\!\begin{matrix} SO_3K \\ H \end{matrix}$$

[1]) C. r. 70,149; [2]) Proc. R. S. 19,425; [3]) B 26[4]763; [4]) B 12,1510; [5]) B 15,1258 [6]) Chem. News 37,270; [7]) Monatshefte 14,305; [8]) Piloty, B 29,1560; [9]) Chem. Soc. 55,760; [10]) Z. f. a. Ch. 16,424; [11]) Schwefel- u. Stickstoffstudien S. 94 ff.

und dies wird durch konz. KOH (1:1) in Hyponitrit und Sulfit gespalten:

$$2\ KSO_3 \cdot NHOH + 2\ KOH \rightarrow N_2O_2H_2 + 2\ K_2SO_3 + 2\ H_2O$$

Die untersalpetrige Säure wird als Silbersalz gewonnen, indem man zu der ganzen Flüssigkeitsmenge verdünnte Silbernitratlösung gibt. Vorher muß man die stets noch vorhandenen Hydroxylaminabkömmlinge durch Oxydation mit Quecksilberoxyd zerstören.

Als eine Kombination beider Möglichkeiten, der Reduktion und Oxydation, erscheinen die Methoden von W. Wislicenus [1]) und Paal [2]). Hiernach vollzieht sich die Bildung der untersalpetrigen Säure durch Kondensation je eines Moleküls Hydroxylamin und salpetrige Säure:

$$HON{:}O + H_2{:}NOH \rightarrow HON = NOH + H_2O$$

Der Unterschied der fast gleichzeitig entdeckten Verfahren besteht nur darin, daß Wislicenus Natriumnitrit, Paal Silbernitrit anwendet. Paal formuliert seine Reaktion so:

$$Ag\ NO_2 + NH_2OH \cdot HCl \rightarrow Ag\ Cl + NH_2OH \cdot NOOH$$
$$NH_2OH \cdot NOOH \rightarrow (NOH)_2 + H_2O.$$

Bemerkenswert ist noch die Bildung von Hyponitrit durch Einwirkung von NO auf die Lösungen von K oder Na in flüssigem Ammoniak [3]), die auf eine Reduktion des Stickoxyds hinauskommt. Man kann sich vorstellen, daß hier zunächst durch Addition von NO an das Alkali ein Nitrosometall (NONa) entsteht, das sich dann zum Hyponitrit dimerisiert. Der Versuch von Hantzsch [4]), bei dieser Reaktion das Natrium-Ammonium durch Natriumamalgam zu ersetzen, hat nicht zum Ziel geführt. — Gleichfalls durch primäre Bildung von Nitrosometall kann die Entstehung von Hyponitrit bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Pseudonitrosite [5]) erklärt werden.

Schließlich ist noch zu erwähnen das Auftreten von Hyponitrit bei der Spaltung von Nitrosohydroxylaminen [6]) durch Alkali schon bei 0°. Besonders günstig gestaltet sich diese Reaktion beim Dimethylnitroso-oxyharnstoff, der hierdurch in Amin, Karbonat und Hyponitrit zerlegt wird:

$$(CH_3)_2N \cdot C{:}O \cdot N \cdot NO \cdot OH + 2\ KOH \rightarrow NH \cdot (CH_3)_2 + K_2CO_3 + (NOH)_2$$

Das sind im wesentlichen die Methoden, die Anspruch darauf erheben, Darstellungsweisen der untersalpetrigen Säure zu sein. Tatsächlich aber können sie, bis auf die von Divers aus dem Jahre 1889, nur als Bildungsweisen angesehen werden. Wenn auch die Versuchsanordnungen im allgemeinen einfach erscheinen, so sind doch die Ausbeuten durchgängig recht schlecht. Bei den Reduktionsmethoden von Zorn, Divers, Tanatar, den Oxydations- bezw. Kondensationsverfahren von Thum, Wislicenus, Paal, mit allen ihren Abänderungen, ist

[1]) B 26,771; [2]) B 26,1026; [3]) Joannis C. r. 118,713; [4]) A 292,321; [5]) B 36,2564 (Wieland); [6]) B 30,2356 (Hantzsch).

meist keine genaue Angabe gemacht. Es besagt aber vielleicht genug, daß Hantzsch [1]) „daranging, die relativ beste Methode, die Reduktion des Natriumnitrits mit Natriumamalgam zu verbessern", aber nur 2—3 g Silbersalz aus einem Versuch erhielt, d. s. Ausbeuten bis 6—7% der Theorie. Das Piloty'sche Verfahren liefert gute Ausbeute, denn Piloty [2]) schreibt: „ . . . . Dieser Vorgang verdient umso mehr Beachtung, als er sich recht glatt abspielt und bis zu 50% der theoretisch möglichen Menge an untersalpetrigsaurem Silber liefert." Anscheinend ist es aber nie zur Darstellung benutzt worden. Vielleicht ist der Weg über die Benzsulfhydroxamsäure doch auch etwas zu lang.

Als einzige wirklich gute Darstellungsweise kommt mithin nur die von Divers, bezw. ihre Abänderung durch Kirschner und Raschig in Betracht Raschig sagt, man könne Ausbeuten bis zu 90% erhalten Divers gibt dies indessen nicht an und scheint auch nicht so hoch hinauf gekommen zu sein. Nach der durchgearbeiteten Methode von Kirschner ist sie 60—70%, bezogen auf oxy-imidosulfonsaures Kalium, d. s. 15—18 g unreines Silberhyponitrit aus 50 g jenes Salzes.

Nach der Methode über Pyridinnatrium gewinnt man direkt das Natriumsalz der untersalpetrigen Säure und zwar in einer maximalen Ausbeute von 35% d. Th. bezogen auf Na. Wenn damit auch nicht die höheren Zahlen von Raschig und Kirschner erreicht sind, so ist doch trotzdem diese neue Art der Darstellung der älteren an die Seite zu stellen. Was diese in Bezug auf die Ausbeute, die außerdem nicht auf die Ausgangsmaterialien, sondern das letzte Zwischenprodukt berechnet ist, voraus hat, büßt sie wieder ein durch die Unbequemlichkeit der Ausführung. Die Divers'sche Methode ist zeitraubend durch die Darstellung verschiedener Zwischenprodukte. Ferner bleibt das bei der Oxydation der Hydroxylaminderivate durch Quecksilberoxyd entstandene Hg in sehr fein verteilter Form in der Lösung suspendiert und erschwert dadurch das Filtrieren ungemein. Hinzu kommt, daß man durchweg mit großen Flüßigkeitsmengen arbeiten muß. So hat nach Raschig am Ende der Darstellung die Flüßigkeit, aus der ca. 50—60 g Ag-salz gewonnen werden, ein Volumen von 12—13 l. Die Pyridinnatrium-Methode hingegen erfordert nicht solchen Arbeitsaufwand. Die Darstellung kann hier bequem in einem Tage beendet werden. Sie hat außerdem noch den Vorteil daß man direkt das kristallisierte, lösliche Natriumsalz gewinnt, während alle bisherigen Methoden nur zum Silbersalz führen.

Das kristallisierte Natriumhyponitrit, aus einer wässrigen Lösung durch Zusatz von Alkohol gefällt, hat die Zusammensetzung $Na_2O_2N_2 \cdot 9\,H_2O$. Dieses Ergebnis stimmt nicht mit den Literaturangaben [3]) überein, wonach das Salz ein Penta-

[1]) A 292,321; [2]) B 29,1560; [3]) Divers und Haga C. 1899,I98 und die Handbücher.

hydrat ist. Denselben hohen Wassergehalt zeigte aber auch ein Salz, das nach Divers (über hydroxylamin-monosulfosaures Kalium) aus Silberhyponitrit mit Natriumjodid gewonnen war, desgleichen ein aus Natrium-Ammonium erhaltenes kristallisiertes Salz.

2. Einwirkung von NO auf Pyridinkalium.

Die Uebertragung derselben Reaktion auf das Kaliumsalz ist nicht so ohne weiteres angängig, da Pyridin sich nur äußerst träge an das Kalium anlagert. Bei gewöhnlicher Temperatur reagieren beide fast gar nicht miteinander. Nach Emmert [1]) soll die Umsetzung erst nach ca. 9 Monaten beendet sein und bei 30—40° immer noch 14 Tage erfordern. Wesentlich schneller und vollständig verläuft die Reaktion, wenn man das in Pyridin schwimmende Kalium durch Einleiten von trockenem Ammoniak anätzt. Die Zufuhr von NH_3 kann unterbrochen werden, sobald sich das Metall mit kleinen roten Tüpfeln bedeckt, denn jetzt schreitet die Reaktion von selbst fort und ist in einer Nacht beendet.

Wie zu erwarten, bildet sich auch hier bei der Einwirkung von NO Hyponitrit. Die Ausbeuten schwanken zwischen 10—28% d. Th. bezogen auf Kalium. Das Kaliumsalz in kristallisiertem Zustand zu isolieren, ist nicht gelungen. Es ist auch in Alkohol löslich und konnte daraus nur als Oel durch Zusatz von Aether gefällt werden.

3. Einwirkung von NO auf Natrium-Ammonium.

Da Ephraim in seinem Lehrbuch [2]) die Angabe von Joannis in Zweifel gezogen hat, daß bei der Einwirkung von NO auf die Lösung von Kalium oder Natrium in flüssigem Ammoniak Hyponitrit nach der Gleichung entsteht:

$$2\,Na\,(NH_3)_x + 2\,NO \rightarrow Na_2\,O_2\,N_2 + 2\,x\,NH_3$$

schien es angebracht, nachdem mit Pyridinnatrium der gewünschte Erfolg erzielt war, den Versuch von Joannis nachzuprüfen. Das Reaktionsprodukt von NO auf Natrium-Ammonium gab mit Wasser eine lebhafte Gasentwicklung, die von einem nicht näher charakterisierten Stoff herrühren muß. In der Lösung ließ sich jedoch das Hyponitrit in reichlicher Menge nachweisen und auch als Natriumsalz isolieren. Auch dieses Hyponitrit enthielt 9 H_2O.

4. Einwirkung von NO auf Metallketyle.

Die Einwirkung von NO auf Metallketyle ist an den Natrium-Additionsverbindungen des Benzophenons und des Phenyldiphenylketons in benzolischer Lösung untersucht worden. Bei dem letzteren verlief die Reaktion besonders schnell, weil

[1]) B 49,1061; [2]) 1922 S. 550.

dieses Ketyl ziemlich löslich ist. Die Ausbeuten waren nicht so hoch wie beim Pyridinnatrium, sie wechselten je nach dem Zustand des Ketyls zwischen 12—20% der Theorie bezogen auf Na. Die untersalpetrige Säure wurde hier sowohl als Silber- wie auch als Natriumsalz (9-Hydrat) isoliert.

Da die Hyponitritbildung verhältnismäßig gering war, so mußte noch eine andere Reaktion nebenhergehen. Tatsächlich ließ sich nachweisen, daß in beiden Fällen Körper entstanden, die den Charakter einer Säure trugen.

Die wässrige Lösung des bei der Einwirkung von NO auf Benzophenon-Natrium entstehenden Alkalisalzes gab beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure einen alkalilöslichen Niederschlag — also sauren Körper — der sich in Aether aufnehmen ließ. Nach dem Abdampfen des Aethers hinterblieb die Säure in Gestalt eines Harzes, das die Berliner-Blau-Reaktion und bei der N-Bestimmung nach Dumas Stickstoff gab. Mit ziemlich verdünntem heißem Weingeist ließ sich aus der klebrigen, braunen Substanz ein in der Kälte kristallisierender Körper ausziehen, der sich als Benzoesäure erwies. Der noch N-haltige Restkörper konnte nicht kristallin erhalten werden.

Aus der wässrigen Lösung des Einwirkungsproduktes von NO auf Benzoyl-Diphenylnatrium ließ sich ebenfalls mit verdünnten Säuren ein Niederschlag ausfällen, der sofort nach seinem Entstehen noch völlig löslich in Laugen war. Nach einiger Zeit jedoch war er fast unlöslich darin geworden. Es muß also auch hier ein Natriumsalz angenommen werden, dessen freie Säure allerdings sehr unbeständig ist. Stickstoff enthielt diese Säure nicht, im Gegensatz zu dem harzigen Körper des anderen Ketyls. In Methyl- und Aethylalkohol war sie löslich, konnte aber daraus nicht direkt umkristallisiert werden. Erst auf Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung fiel sie als amorpher Körper wieder aus, der auch dann nicht mehr restlos in Alkalilauge löslich war. Die Stickstoffanalyse nach Dumas stimmte mit dem qualitativen Befund überein, d. h. Stickstoff war nicht vorhanden. Bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung ergaben sich Werte, die etwa einer Bruttoformel $C_{19}H_{16}O_2$ entsprechen.

5. Einwirkung von NO auf Küpen.

Die leichte Oxydierbarkeit der Küpen ließ vermuten, daß diese auch mit NO reagieren. Der Versuch hat es bestätigt. Studiert sind in dieser Richtung die Küpen von Indigo, Alizarin und Anthrachinon. Bei dem letzteren ist der Reaktionsverlauf am eindeutigsten und besten insofern zu verfolgen, als die Küpe rot und ihr Oxydationsprodukt fast farblos ist.

Setzt man die rote Anthrachinonküpe, das sogen. Anthrahydrochinon — im Wasserstoffstrom hergestellt und filtriert — der Einwirkung von NO aus, so wird das Gas

zusehends absorbiert. Dabei wird die Lösung hell und schließlich ist die Farbe vollkommen verschwunden. Der ausgeschiedene farblose Körper ist Anthrachinon, denn er gibt wieder die Rotfärbung mit Zink und Alkalilauge. Auch durch Jodlösung läßt sich die Küpe glatt zu Anthrachinon oxydieren. Dieser Versuch war insofern noch von Interesse, als er quantitativ ausgeführt wurde. Aus dem Verbrauch von 2 Atomen Jod auf ein Mol entstandenes Anthrachinon folgt, daß das Anthrahydrochinon durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff aus dem Anthrachinon entstanden ist, wie bisher allgemein angenommen wird, aber noch nicht bewiesen war [1]). Das NO muß bei der Einwirkung auf die Küpe als Oxydationsmittel gewirkt haben. Hyponitrit konnte in der alkalischen Lösung jedoch nicht nachgewiesen werden, offenbar hat sich nur N_2O gebildet.

Die Indigoküpe, dargestellt durch alkalische Reduktion von Indigo mit Zinkstaub, zeigt genau wie das Anthrahydrochinon Absorption von NO. Der Unterschied besteht nur darin, daß die Indigoküpe viel langsamer addiert.

Die blaue alkalische Lösung von Alizarin läßt sich mit Zinkstaub zu einer roten Küpe reduzieren, die ebenfalls Stickoxyd absorbiert. Hyponitrit wurde sowohl hier als auch beim Indigo nicht gefaßt.

6. Einwirkung von CO auf Pyridinalkali.

Eine Einwirkung von CO sowohl auf Pyridinkalium als auch Pyridinnatrium fand nicht statt.

7. Einwirkung von CO_2 auf Pyridinnatrium.

Wie in der Einleitung schon angegeben, sind die radikalartigen organischen Metallverbindungen im allgemeinen imstande, auch CO_2 anzulagern. Bei den Metallketylen sind ja die Versuche durch Beckmann und Schlenk bereits genauer durchgeführt. Ueber die Einwirkung von CO_2 auf Pyridinnatrium liegt nur eine ganz kurze ältere Notiz von Emmert vor, die eine weitere Untersuchung noch wünschenswert erscheinen ließ.

Läßt man auf das unter Benzolzusatz bereitete, fein verteilte Pyridinnatrium trockenes Kohlendioxyd einwirken, so verläuft die Addition ebenso lebhaft wie die des NO. Es bildet sich dabei ein gelbes, nicht hygroskopisches Alkalisalz, das an der Luft grünlich wird und außerordentlich leicht in Wasser löslich ist. Die Lösung reagiert alkalisch. Sie gibt beim Versetzen mit Säuren unter Abspaltung von CO_2 einen weißen amorphen Niederschlag, der sich beim sofortigen Zusatz von Lauge wieder löst. Isoliert man ihn, oder läßt ihn auch nur einige Zeit in der Flüssigkeit stehen, so zeigt

[1]) Dieser im Nov. 1923 gemachte Versuch wird durch Manchot unabhängig davon auf etwas anderem Wege bestätigt (B 58,487 [1925]).

sich, daß er nicht mehr durch Alkalilauge in Lösung geht. Ebenso unlöslich ist er dann in anderen anorganischen und organischen Lösungsmitteln.

Das lufttrockene Salz scheint sich langsam zu zersetzen, denn es riecht fortwährend nach Pyridin. Seine konzentrierte wässrige Lösung erstarrt nach einiger Zeit zu einer Gallerte, die nur noch ganz geringe Löslichkeit hat. Offenbar ist das primär gebildete Salz stark polymerisationsfähig. In festem Zustand dagegen bewahrt es seine leichte Wasserlöslichkeit. Bei einem Versuch, durch Schütteln der Gallerte mit Dimethylsulfat einen löslichen Ester darzustellen, trat nach kurzer Zeit Blaufärbung ein, die an der Luft beim Umschwenken verschwand und dann wiederkehrte. Erwärmen beschleunigte das Wiedererscheinen der Farbe. Man muß bei dieser Reaktion, die nicht weiter verfolgt wurde, Bildung von radikalartigen Dipyridylderivaten annehmen.

Eine Gesamtanalyse des Natriumsalzes ergab, daß auf 1 Atom Stickstoff 6 Atome Kohlenstoff und 1 Atom Natrium kommen, woraus sich auf das Vorliegen des Na-Salzes einer Monocarbonsäure eines (hydrierten) Pyridins schließen ließe. Ein solches carbaminsaures Salz müßte, wenn es beim Ansäuern alles Kohlendioxyd abgibt, 26,8 % CO_2 liefern. In Wirklichkeit wurde bei einer Zersetzung in dem üblichen „Apparat für nasse CO_2-Bestimmung“ nur etwa 18—19 % CO_2 gefunden. Das dabei entstehende organische Spaltstück hat Amin-Eigenschaften, denn es geht beim Erwärmen mit der überschüssigen Säure wieder in Lösung. — Versetzt man die Lösung des Alkalisalzes nicht mit einer Mineralsäure, sondern leitet nur CO_2 ein, so fällt ein amorpher weißer Körper, in dem man die dem Salz zugrunde liegende Säure vermuten kann. Das Produkt ist alkalifrei und gibt auffallenderweise beim Uebergießen mit Mineralsäuren kein Kohlendioxyd ab. Es ist in sämtlichen anorganischen und organischen Lösungsmitteln unlöslich und muß deshalb zur Analyse im rohen Zustand verwendet werden. Seine Zusammensetzung stimmt auf eine (hydrierte) Pyridinmonocarbonsäure mit einer variablen Anzahl von Wassermolekülen. Das Ausbleiben der CO_2-Abspaltung durch Säuren läßt sich nicht mit dem Charakter einer Carbaminsäure vereinbaren; es scheint vielmehr, als ob der Karboxylrest schon irgendwie an ein C-Atom getreten ist.

Wird das Natriumsalz längere Zeit höherer Temperatur ausgesetzt, so erfährt es eine Veränderung. Die Versuche sind u a. auch in der Hoffnung unternommen, daß vielleicht bei einer solchen „Gewaltreaktion“ eine Umlagerung aus einer Pyridin-N- in eine Pyridin-C-Carbonsäure eintritt, d. h. ein Vorgang, den man etwa mit der Kolbe'schen Salicylsäure-Synthese vergleichen könnte. Leider verlief die Reaktion anders. Beim trockenen Erhitzen destillierte eine kleine Menge Pyridin und etwas *y, y'* Dipyridyl über. Aus dem dunkelbraunen Rückstand im Kolben ließ sich durch Wasser Soda ausziehen.

Der Restkörper war alkalifrei, nicht löslich in Wasser, wohl aber in warmer verdünnter Salzsäure. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln war er ebenfalls unlöslich. Die mit der amorphen Substanz ausgeführte Analyse gab kein klares Resultat, ebensowenig die der aus der salzsauren Lösung durch Ueberchlorsäure und Pikrinsäure gefällten amorphen Salze.

II.

Nachdem wir in den Besitz einer guten Darstellungsweise für Hyponitrit gekommen waren, sollten im zweiten Teil dieser Arbeit einige Umsetzungen der untersalpetrigen Säure studiert werden.

1. Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf den Diäthylester der untersalpetrigen Säure.

Durch Umsetzung von Silberhyponitrit mit Aethyljodid hat Zorn [1]) vor Jahren den explosiven Diäthylester $C_2H_5ON{:}NOC_2H_5$ erhalten. Es schien nicht ausgeschlossen, durch Einwirkung von NH_3 oder Aminen auf diesen Ester die Diamide der untersalpetrigen Säure darzustellen d. h. Verbindungen

$$H_2N—N=N—NH_2;\ RHN—N=N—NHR.$$

Körper der letzteren Art sind schon bekannt, es sind die von Emil Fischer durch Oxydation von asymmetrischen Dialkylhydrazinen mit HgO gefundenen Tetrazone [2]), die durch ihr großes Reduktionsvermögen ausgezeichnet sind. Bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf eine ätherische Lösung des Aethylesters entstand ein Oel, das nicht die erwarteten Eigenschaften des Tetrazons hatte. Ebensowenig führte die Umsetzung mit Anilin zum Ziel. Hingegen ließen sich aus Benzylamin und dem Diäthylester einige Tropfen eines Oels erhalten, das auf alkoholische Silbernitratlösung reduzierend wirkte und in dem vielleicht das erwartete Amid der untersalpetrigen Säure vorlag.

2. Einwirkung von Grignard-Reagens auf den Diäthylester.

Die Einwirkung von Grignard-Reagens auf den Diäthylester war deshalb von Interesse, weil das Reaktionsprodukt vielleicht eine Entscheidung treffen ließ, ob die untersalpetrige Säure die bisher übliche symmetrische, oder die neuerdings von Raschig [3]) befürwortete unsymmetrische Formel HN—NOH

O

[1]) B 11,1630; [2]) A 190,182; [3]) Schwefel- und Stickstoffstudien S. 91.

hat. Legt man die erstere, von Hantzsch vertretene Formulierung zu Grunde, so wäre ein Reaktionsverlauf im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} N- \\ \| \\ N- \end{matrix}\begin{matrix} OR + J\,Mg \\ OR + J\,Mg \end{matrix}\begin{matrix} R' \\ R' \end{matrix} \rightarrow 2\,Mg\,J.OR + \begin{matrix} N-R' \\ \| \\ N-R' \end{matrix}$$

d. h. Bildung eines Azokörpers möglich, aber nicht sehr wahrscheinlich. Viel bequemer ließe sich eine Einwirkung am Brückensauerstoff der Azoxy-Formel erklären. Bei Anwendung von Phenylmagnesiumbromid fand zwar eine Umsetzung statt. Wir bekamen ein Oel, das indessen nicht näher charakterisiert werden konnte. Auffallend war, daß es keinen Stickstoff enthielt. Mit Aethylmagnesiumjodid trat eine Reaktion überhaupt nicht ein.

Vielleicht darf man auch aus diesen Ergebnissen schließen, daß von einem „kategorischen Zwang" für die Raschig'sche Formel nicht die Rede sein kann, was sich ja nach Raschigs eigenen Versuchen auch daran zeigt, daß die Reduktion des Benzylesters zu Benzylamin mißlang.

Praktischer Teil.

I.

Das Stickoxyd wird am bequemsten nach der Methode von Raschig gewonnen. Sie besteht darin, daß man in einem Kipp'schen Apparat auf festes, stangenförmiges, geschmolzenes $NaNO_2$ verdünnte Schwefelsäure einwirken läßt. Das Gas ist nach dem Waschen mit Alkali genügend rein.

1. Einwirkung von NO auf Pyridinnatrium.

Trägt man in ganz reines, trockenes, überschüssiges Pyridin [1]) feinste Natriumscheibchen ein, z. B. 1 g Na in 40 g Pyridin, so bedeckt sich die Oberfläche des Metalls sofort mit roten Tüpfeln, die sehr bald einem dunkelbraunen Ueberzug weichen. Im Verlaufe von mehreren Stunden ist der Kolbeninhalt gleichsam erstarrt und erfüllt von einer schwarzgrünen Masse. Dieses Produkt reagiert anfangs zwar lebhaft mit NO, die Einwirkung wird jedoch bald träge, weil sie nicht in die Tiefe gehen kann. Ein mechanisches Zerkleinern der kompakten Stücke ist ebenfalls unangebracht, da sofort Oxydation eintreten würde. Nach vielen Versuchen fanden wir, daß bei Anwendung eines Gemisches von Pyridin und Benzol in einem bestimmten Verhältnis das Pyridinnatrium so fein verteilt wird, daß die Addition von NO glatt und vollständig verläuft. Das gewöhnliche Benzol erwies sich bei seinen unvermeidlichen

[1]) Ueber Aetzkali gekocht und destilliert.

Verunreinigungen als nicht geeignet. Verwandt wurde stets das käufliche, thiophenfreie Benzol, nachdem es nochmals destilliert und über Natrium getrocknet war.

In einer mit doppelt durchbohrtem Stopfen, sowie Gaszu- und Ableitungsrohr versehenen Flasche wird feinst zerschnittenes Natrium oder besser noch dünner Draht mit über Aetzkali destilliertem Pyridin und über Natrium getrocknetem, thiophenfreiem Benzol im Verhältnis 1:30:10 g zur Reaktion gebracht, vorteilhaft in einer Wasserstoffatmosphäre unter dem Druck des Kipp'schen Apparates. Am folgenden Tage ist das Metall zu einem lockeren Brei der grünschwarzen Pyridinverbindung zerfallen. Vorteilhafter ist es jedoch, wenn das Ganze auf der Maschine geschüttelt wird; bei Anwendung von dünnstem Draht sind nur 2, sonst mindestens 6 Stunden zur Umwandlung erforderlich. Läßt man nun Stickoxyd zutreten, zuerst, um die Hauptmenge des Wasserstoffs aus dem Kolben zu verdrängen, kurze Zeit bei geöffnetem, dann unter Umschütteln bei geschlossenem Ableitungsrohr, so wird das Gas so lebhaft aufgenommen, daß man kühlen muß. Die Absorption spielt sich hauptsächlich in der ersten Viertelstunde ab. Sie nimmt dann ab, ist aber für einen kurzen Zeitraum wieder recht lebhaft, wenn man das Ableitungsrohr öffnet und den Strom eine Weile passieren läßt. Wahrscheinlich ist N_2O entstanden, das den weiteren Zutritt von NO verhindert. Das wiederholt sich mehrmals, bis zuletzt nach erfolgtem Oeffnen fast keine Absorption mehr stattfindet, was nach längstens einer Stunde der Fall ist. Jetzt wird das unverbrauchte NO aus dem Kolben durch Wasserstoff verdrängt, die schleimige, dunkelbraune Reaktionsmasse auf einer nicht zu kleinen Nutsche scharf abgesaugt und sorgfältig mit Aether gewaschen, wobei sie hellbraun wird und evtl. noch zum Vorschein kommende Natriumreste mechanisch entfernt werden können. Löst man danach das Ganze in möglichst wenig Wasser, ebenfalls unter Kühlung, und versetzt die braune Lösung mit dem 6—8fachen Volumen Alkohol, so fällt das Natriumhyponitrit anfangs meist ölig, bald aber in glänzenden mehr oder weniger rein weißen Schuppen aus. Es wird mit wenig Alkohol und Aether gewaschen. Nochmals auf dieselbe Weise umgelöst, ist das Salz rein und bildet schneeweiße Blättchen. Es hat die Zusammensetzung $Na_2O_2N_2 \cdot 9H_2O$.

Das vom Waschäther getrennt aufgefangene Gemisch von Pyridin und Benzol kann durch Fraktionieren zerlegt und so zu neuen Darstellungen gebraucht werden. Man gewinnt etwa $^2/_3$ des angewandten Pyridins wieder. Als Destillationsrückstand bleiben geringe Mengen *y, y'*-Dipyridyl. Aus 4 Versuchen mit je 6 g Natrium sind so nach dem Umkristallisieren aus Wasser 10 g Dipyridyl-Dihydrat erhalten worden.

Die Ausbeuten an Natriumsalz (9-Hydrat) variierten etwas. Bei Anwendung von 1 g Natrium erhielten wir durchschnittlich 1,7—1,8 g; bei 3 g Natrium indessen nur 4,5 g.

Benutzten wir die Schüttelmaschine, so wurden aus 6 g Natrium 11,5—12,5 g Salz gewonnen, d. s. im Maximum 35% der Theorie, bezogen auf Na.

Da die Fällung als Natriumsalz vermutlich nicht ganz vollständig ist, versuchten wir, die Gesamtausbeute des entstandenen Hyponitrits dadurch zu bestimmen, daß wir die rohe Lösung des vom Pyridin-Benzol-Gemisch abgesaugten und mit Aether gewaschenen Alkalisalzes nach dem Abstumpfen des freien Alkalis durch Essigsäure mit Silbernitrat versetzten. Das ausgefällte $Ag_2O_2N_2$ war jedoch braun gefärbt und ließ sich auch durch Umlösen nicht so weit reinigen, daß es für eine quantitative Bestimmung geeignet erschien.

Analyse des aus einer wässrigen Lösung mit Alkohol gefällten Natriumhyponitrits.

Die Zusammensetzung des Natriumsalzes (9-Hydrat) ist bewiesen durch Analyse 1. über das Silberhyponitrit; 2. durch Alkalibestimmung; 3. durch Trocknen des Hydrats im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz mit anschließender Analyse nach 1.

1. Methode.

Man löst das Salz in Wasser, gibt 2—3 Tropfen verdünnte Essigsäure dazu und fällt mit Silbernitratlösung. Eine größere Menge Essigsäure ist zu vermeiden, da das Silberhyponitrit darin nicht ganz unlöslich ist. Der Niederschlag von $Ag_2O_2N_2$ wird auf einem quantitativen Filter filtriert, mit Wasser gewaschen, im Dampfschrank getrocknet, dann durch langsames Erhitzen mit dem Filter zusammen verascht und schließlich als Silber gewogen. Das Verglühen ist gefahrlos, denn Silberhyponitrit ist nicht explosiv [1]).

0,1135 g Sbst → 0,0913 g Ag; 0,2492 g Sbst → 0,1972 g Ag

$Na_2O_2N_2 \cdot 10\,H_2O$, ber. N_2O_2: 21,0%

$Na_2O_2N_2 \cdot 9\,H_2O$, ber. N_2O_2: 22,4%

gef. N_2O_2: 22,4%; 22,0%

Unter den zahlreichen Analysen, die hier nicht alle angeführt sind, stimmen auch einige auf Dekahydrat.

2. Methode.

Alkalibestimmung des Salzes durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 und Wägen als Na_2SO_4: a) 0,1111 g Sbst → 0,0610 g Na_2SO_4; b) 0,1590 g Sbst → 0,0868 g Na_2SO_4; c) 0,4258 g Sbst → 0,2216 g Na_2SO_4.

$Na_2O_2N_2 \cdot 10\,H_2O$, ber. Na: 16,1%

$Na_2O_2N_2 \cdot 9\,H_2O$, ber. Na: 17,1%

gef. Na: 17,8%; 17,7%; 16,9%

3. Methode.

Eine gewogene Menge des Hydrats wird im Natronkalk-Vakuumexsikkator bis zur Konstanz getrocknet, was nach ungefähr 5 Tagen der Fall ist.

[1]) In Uebereinstimmung mit den Angaben der meisten Autoren.

a) 0,4108 g Hydrat → 0,1630 g Anhydrid
b) 0,4420 g Hydrat → 0,1753 g Anhydrid

$Na_2O_2N_2 \cdot 10\,H_2O$, ber. H_2O: 63,0%
$Na_2O_2N_2 \cdot 9\,H_2O$, ber. H_2O: 60,5%
gef. H_2O: 60,4%; 60,3%

Daß nach dem Trocknen wirklich das Anhydrid und nicht etwa ein Monohydrat vorliegt, ergibt die Analyse:

a) 0,0860 g Anhydrid → 0,1680 g Ag;
b) 0,0878 g Anhydrid → 0,1141 g Na_2SO_4.

$Na_2O_2N_2 \cdot 1\,H_2O$, ber. N_2O_2: 48,4% Na: 37,1%
$Na_2O_2N_2$ ber. N_2O_2: 56,6% Na: 43,4%
gef. N_2O_2: 54,3% Na: 42,1%

Das Natriumsalz, das aus $Ag_2O_2N_2$ nach Divers durch Umsetzung mit Natriumjodid entsteht, zeigt nicht den Gehalt von 5, sondern ebenfalls von 9 Mol H_2O:

0,1511 g Hydrat → 0,1179 g Ag

$Na_2O_2N_2 \cdot 9H_2O$, ber. N_2O_2: 22,4%
gef. N_2O_2: 21,8%;

ebenso das nach Joannis dargestellte Natriumsalz:

0,2956 g Hydrat verlieren 0,1806 g H_2O
0,3664 g Hydrat verlieren 0,2194 g H_2O

$Na_2O_2N_2 \cdot 9H_2O$, ber. H_2O: 60,5%
gef. H_2O: 61,1%; 60,0%

Das Natriumsalz gibt alle die bekannten charakteristischen Hyponitritreaktionen. Es ist leicht löslich in Wasser, die Silberfällung ist rein gelb. Es schmilzt schon bei gelindem Erwärmen in seinem Kristallwasser, schäumt oberhalb 100° durch Wasserverlust stark auf, erstarrt dann wieder und zersetzt sich schließlich bei wesentlich höherer Temperatur unter Gasentwicklung (N_2O) und Hinterlassung eines farblosen, ungeschmolzenen stark alkalischen Rückstandes (hauptsächlich Na_2O). Beim Erhitzen etwas größerer Mengen in der Kuppe eines Reagenzrohres beobachtet man fast immer, daß die endgültige Zersetzung des wiedererstarrten Salzes von einem kurzen Aufglühen begleitet ist, und daß unmittelbar vorher Braunfärbung auftritt.

2. Einwirkung von NO auf Pyridinkalium.

Pyridinkalium entsteht nicht so leicht wie die analoge Natriumverbindung. Wir fanden aber, daß bei Anwesenheit von Ammoniak die Bildung glatt und schnell vor sich geht. In ein Gefäß mit 0,5 g Kaliumschnitzeln in 15 g Pyridin und 3 g Benzol leiteten wir solange trockenes NH_3-Gas ein, bis sich das Metall mit roten Tüpfeln bedeckte. Die Reaktion schreitet dann allein fort, wenn die Ammoniak-Atmosphäre durch Abschluß des Gefäßes erhalten bleibt. Verdrängt man aber nach erfolgtem „Anätzen" das NH_3 wieder, indem man Wasserstoff durchleitet, so geht die Einwirkung nicht weiter.

Um eine gut und vollständig reagierende Masse zu bekommen, wurde außerdem durch eine besondere Durchbohrung — in einer Glashülse luftdicht abgeschlossen — ein an seinem unteren Ende breit gedrückter Stab eingeführt, der es gestattete, kompakte Stücke an dem ebenen Gefäßboden zu zerdrücken.

Die Addition von NO an das Pyridinkalium geht so lebhaft vor sich, daß Kühlen erforderlich ist. Das Reaktionsprodukt bildet eine sehr feine Suspension, so daß man fast nicht erkennt, ob die Flüssigkeit einen festen Körper enthält. Darum läßt es sich auch sehr schlecht filtrieren. Die schleimige abgesaugte Masse wird mit Aether gewaschen und möglichst schnell — denn sie ist sehr hygroskopisch — vorsichtig in Wasser oder auch Alkohol gelöst. Die eventuell mit Wasser verdünnte Lösung gab nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Versetzen mit Silbernitrat eine gelbe Hyponitritfällung, die bald unansehnlich dunkel wurde.

Die Ausbeuten an Silbersalz waren schwankend: 8,6; 9,3; 13,7; 22,6% der Theorie, bezogen auf K. Ein Versuch, das kristallisierte K-Salz darzustellen, führte nicht zum Ziel Es ließ sich wohl aus der alkoholischen Lösung durch Aether oder Aceton ein dunkles Oel ausfällen, das wir aber trotz mehrfacher Wiederholung dieser Operation niemals farblos und auch nicht kristallin gewinnen konnten. Im Vakuumexsikkator wurde es nach längerer Zeit halbfest. Es hatte sich jedoch darin zersetzt, denn es gab keine gelbe Silberfällung mehr.

3. Einwirkung von NO auf Natrium-Ammonium.

Ein enghalsiger Rundkolben von 200 cm^3 Inhalt wurde in einer Kohlensäure-Aceton-Mischung nur zu etwa $^1/_8$ seines Volumens mit flüssigem Ammoniak gefüllt, damit beim Umschwenken die Berührungsfläche mit dem zu absorbierenden Gas möglichst groß war. Sowohl das Zu- als auch das Ableitungsrohr war zum Schutze gegen Feuchtigkeit mit je einem mit Aetzkali gefüllten weiten Rohr verbunden. Bei einem Ansatz von $^1/_2$ g Natrium war die Aufnahme des NO innerhalb einer Viertelstunde beendet, sie erreichte ungefähr den theoretischen Betrag von einem halben Liter. Die ursprüngliche tiefblaue, kupferrot glänzende Flüssigkeit ist dann entfärbt und von einem blaßgelben, schleimigen Niederschlag erfüllt. Nach dem Abdunsten des Ammoniaks in offener Schale und zuletzt im $CaCl_2$-Exsikkator hinterblieb eine weiße kreidige Masse, die an der Luft schnell feucht wurde.

Das trockene Reaktionsprodukt löste sich in Wasser unter Entwicklung eines Gases. Die Lösung gab mit Silbernitrat einen durch Ag_2O braungefärbten Niederschlag, der anscheinend auch etwas metallisches Silber enthielt. Säuert man jedoch vor der Fällung schwach mit Essigsäure an, so scheidet sich rein gelbes Silberhyponitrit aus. Versetzt man anderer-

seits die möglichst konzentrierte, unter Kühlung bereitete Rohlösung mit dem mehrfachen Volumen Alkohol, so kristallisieren farblose Blättchen aus (0,3 g auf 0.5 g angewandtes Natrium), die mit dem oben beschriebenen 9-Hydrat des Natriumhyponitrits identisch sind. Joannis hatte das kristallisierte Salz nicht dargestellt, sondern sich mit der Fällung und Bestimmung des Silbersalzes begnügt. (Analyse des Natriumsalzes siehe Seite 18).

4. Einwirkung von NO auf Metallketyle.

a) Benzophenon-Natrium.

Beckmann gewinnt das Benzophenon-Natrium durch Eintragen des Metalls in eine Lösung des Ketons in absolut trockenem Aether (1:4). Für die Absorption des NO ist diese Art der Darstellung aber insofern ungünstig, als der hohe Dampfdruck des Aethers einen Gaszutritt bei geschlossenem Gefäß erschwert. Besser kommt man zum Ziele, wenn man mit thiophenfreiem Benzol als Lösungsmittel arbeitet. Das gebildete Ketyl hat dann eine grüne Farbe, während die ätherische Lösung rein blau ist.

Trägt man 2 g Natrium, fein geschnitten, in eine Auflösung von 35 g Benzophenon in 120 g Benzol, so entsteht im Laufe von mehreren Stunden eine grüne, schleimige, sehr reaktionsfähige Masse. Läßt man die Einwirkung unter Benutzung der Schüttelmaschine vor sich gehen, so können 3 g Na mit einer Lösung von nur 30 g Keton in 120 g Benzol umgesetzt werden.

Die Absorption von NO geschah unter denselben Bedingungen wie beim Pyridinnatrium. Das hellgelbe Reaktionsprodukt ließ sich nicht absaugen. Es wurde darum mehrmals mit Wasser ausgezogen [1]) und aus der wässrigen Lösung entweder Silberhyponitrit gefällt, oder durch Zusatz von Alkohol das Natriumsalz gewonnen. Die Ausbeute betrug 16—19% d. Th. bezogen auf Natrium.

Wurde der wässrige Auszug, der das Hyponitrit enthält, mit Essigsäure oder einer verdünnten Mineralsäure versetzt, so fiel in geringer Menge ein schmutzig weißer Niederschlag aus, der nach längerem Stehen sich nicht mehr restlos in Lauge löste. Zur Isolierung dieses Körpers — seiner Natur nach eine Säure — wurde die wässrige Lösung mit Aether überschichtet, darauf angesäuert und kräftig durchgeschüttelt, wobei die ausgeschiedene Säure vom Aether aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wurde von der wäßrigen getrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und der Aether dann abgedampft. Es hinterblieb eine braune klebrige Masse, die sich in Alkohol löste, jedoch daraus nicht kristallin erhalten werden konnte.

[1]) Die vom Wasser getrennte benzolische Lösung enthält unverändertes Keton, das nach der Rektifikation von neuem verwandt werden kann.

Die Stickstoffprobe fiel positiv aus. Bei der N-Bestimmung durch Verbrennung nach Dumas gab 0,2668 g der harzigen Substanz 9,2 cm^3 N. Wurde die Masse hingegen mit heißem, ziemlich verdünntem Weingeist ausgezogen, so ging der größte Teil in Lösung und fiel beim Erkalten wieder kristallin aus. Die so erhaltenen Kristalle schmolzen bei 118°, sie enthielten keinen Stickstoff mehr. Nach abermaligem Umkristallisieren war der Schmelzpunkt 121°. Die nähere Untersuchung und die Mischprobe ergaben, daß hier Benzoesäure vorlag. — Das beim Ausziehen mit verdünntem Weingeist zurückbleibende, nicht kristallisierbare Oel unterwarfen wir der Wasserdampfdestillation. Wir glaubten, daß dabei vielleicht ein Amin (Anilin) übergehen könnte, doch verlief die Runge'sche Chlorkalk-Reaktion mit einer Probe des Destillats völlig negativ. Das Oel scheint nicht wasserdampfflüchtig zu sein.

b. Phenyldiphenylketon-Natrium.

Darstellung [1]) des Ketons: In einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben werden 40 g Diphenyl [2]) in 100 g CS_2 gelöst. Dazu gibt man 35 g Benzoylchlorid und allmählich 30 g Aluminiumchlorid. Dann wird auf dem Wasserbad schwach erwärmt. Unter lebhafter Salzsäureentwicklung erstarrt der Kolbeninhalt bald und es bilden sich am Rande gut zu sehende honiggelbe Kristalle des Additionsproduktes von Keton und Aluminiumchlorid. Nach ungefähr 2 Stunden wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Die feste Masse wird aus dem Kolben entfernt, in einer Reibschale mit Wasser vorsichtig zerrieben, abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Smp. 102°, in der Literatur angegeben 104° und 106°. Die Ausbeute betrug 70—80% d. Th.

Zur Darstellung des Ketyls läßt man 1 g Natrium auf eine Lösung von 24 g Keton in 70 g Benzol über Nacht einwirken oder man schüttelt 1,5 g Na mit einer Lösung von 30 g Keton in 100 g Benzol mindestens 6 Stunden lang. Zum Unterschied von der Benzophenonverbindung ist dieses Ketyl in Benzol verhältnismäßig leicht löslich, so daß nur wenig fester Körper vorhanden ist. Darum verläuft auch die Addition von NO äußerst schnell. Die Lösung des Ketyls in Benzol ist intensiv dunkelgrün. Nach der Einwirkung von NO ist sie hellbraun und enthält eine sehr feine Suspension, die sich nicht filtrieren läßt. Deswegen wurde das ganze mehrmals mit Wasser ausgezogen [3]), die wäßrige Lösung, die das Hyponitrit enthält, zur Entfernung des suspendierten Benzols mit Aether ausgeschüttelt und der gelöste Aether durch einen Luftstrom vertrieben. Die untersalpetrige Säure isolierten wir hier meist als Silbersalz; die Ausbeute betrug 15—18% d Th. bezogen auf Natrium.

[1]) Bulletin [3] 9,1051; [2]) Dargestellt nach A 209,336;
[3]) Siehe Anm. [1]) S. 20.

Wurde die wässrige Rohlösung mit einer verdünnten Mineralsäure versetzt, so fiel eine organische Säure aus, die sich nach dem Filtrieren zum größten Teil noch in verdünnter heißer Alkalilauge löste. Der ungelöste Rückstand war bei 210° noch nicht geschmolzen. Aus der alkalischen Lösung konnte man durch Säurezusatz den Körper wieder ausfällen Doch war es unmöglich, ihn durch ein solches Verfahren rein zu erhalten. Ein direktes Umkristallisieren, z. B. aus Alkohol, war ebenfalls nicht angängig. Erst auf Wasserzusatz zu der alkoholischen Lösung schied sich die Substanz einigermaßen rein ab. Auffällig war nun, daß dieser saure Körper, den wir doch erst durch Fällung der alkalischen Lösung bekamen, nach einem solchen Umlösen nicht mehr vollständig in Alkali löslich war. Die Säure war stickstoffrei, der Schmelzpunkt variabel, so z. B. 136°; 156°; 163°. (Teils trat beim Schmelzen Verkohlung ein). Trotz dieser offenbaren Uneinheitlichkeit der Substanz wurde eine Verbrennung ausgeführt: 0,1230 g Sbst → 0,3706 g CO_2, 0,0668 g H_2O, d. s. 82,2% C, 6,0% H. Daraus würde sich eine Formel $C_{19}H_{16}O_2$, d. h. Phenyldiphenylketon + 1 H_2O, ergeben.

5. Einwirkung von NO auf einige Küpen.

a) Küpe des Anthrachinons.

Wie die Pyridinalkaliverbindungen und die Metallketyle sind auch die Küpen außerordentlich empfindlich gegen Luftsauerstoff. Deshalb arbeitet man zweckmäßig wiederum in Wasserstoff-Atmosphäre. Die Versuchsanordnung sei kurz beschrieben.

Ein Kölbchen mit je einem durch einen gut schließenden Gummistopfen eingeführten kurzen und langen Rohr wird mit 1 g Anthrachinon, 2 g Zinkstaub und ca 50 cm^3 verdünnter Alkalilauge beschickt und die Luft durch Wasserstoff verdrängt. Das indifferente Gas geht dann über einen mit Hahn versehenen Filtrierstutzen, tritt in eine Saugflasche und verläßt sie durch deren Tubus. Vor dem Eintritt in das Kölbchen ist eine Abzweigung, die den Wasserstoff über einen Dreiwegehahn durch eine zweite Durchbohrung des Stopfens auch direkt in die Saugflasche gelangen läßt. Das Stickoxyd tritt durch den anderen Schenkel des Dreiwegehahns unmittelbar in das Reaktionsgefäß. Ist die Apparatur vollkommen mit Wasserstoff angefüllt, so erwärmt man das Kölbchen. Dabei bildet sich die schön dunkelrote, alkalilösliche Küpe, die jetzt durch das lange Rohr unter dem Druck des Kipp'schen Apparates in den Stutzen gedrückt und in die Vorlage filtriert wird. Dann wird der Hahn des Stutzens geschlossen. Das Entwicklungsgefäß kann also nun entfernt werden. Zu Beginn des Versuches wird das Stickoxyd durchgeleitet, um den

Wasserstoff zu vertreiben; wird darauf bei geschlossenem Gefäß kräftig geschüttelt, so wird das Gas von der roten Lösung allmählich aufgenommen. Das Rot verblaßt immer mehr, bis schließlich alles Anthrachinon als fast farbloser Körper ausgefallen ist. Das NO wird dann durch Wasserstoff verdrängt. Hyponitrit war in der alkalischen Lösung nicht nachweisbar. — An der Luft verläuft die Entfärbung der Küpe schneller als mit Stickoxyd.

Die quantitative Bestimmung durch Oxydation mit einer eingestellten Jodlösung wurde auf folgende Weise ausgeführt: Neben dem Stutzen auf der Saugflasche war die leere Bürette aufgesetzt. Sie diente zugleich als Austritt für den Wasserstoff (außer der Tubusöffnung). Sobald die Luft verdrängt war, wurde die Bürette mit der Jodlösung von bekanntem Gehalt gefüllt und die Küpe damit bis auf „farblos" titriert, während der Wasserstoff langsam durch das Reaktionsgefäß strömte. Das ausgefallene Anthrachinon wurde gewogen.

Analyse:

Verbrauchte Jodlösung: 20,1 cm^3 [F = 0,0854]
Ausgefallenes Anthrachinon: 0,1932 g
Berechnetes Gewicht: 0,1802 g

b) Küpen von Indigo und Alizarin.

In derselben Apparatur, wie sie oben beschrieben wurde, ließen wir NO auf die Küpen von Indigo und Alizarin einwirken. Die Addition dauerte länger als beim Anthrachinon, führte aber schließlich auch zur Rückbildung der Ausgangsprodukte. Das Ende der Reaktion konnte hier nicht an einem Farbumschlag erkannt werden (da die Oxydationsprodukte farbig sind), sondern nur an dem Aufhören der Absorption. Hyponitrit wurde nicht gefaßt.

6. Einwirkung von CO auf Pyridinalkali.

Bei den Versuchen, CO an Pyridinalkali anzulagern, bedienten wir uns derselben Apparatur wie sie bereits bei der Einwirkung von NO beschrieben wurde. Wir stellten fest, daß das durch Waschen mit Pyrogallol vom Sauerstoff befreite, gut getrocknete Kohlenmonoxyd weder mit Pyridinnatrium, noch mit Pyridinkalium reagierte. Auch wenn man dabei die Temperatur auf 50° brachte, trat keine Absorption ein.

7. Einwirkung von CO_2 auf Pyridinnatrium.

Die Einwirkung von CO_2 auf Pyridinnatrium ließen wir unter denselben Bedingungen vor sich gehen, wie die des Stickoxyds. Das Gas wurde aus einem Kipp'schen Apparat entnommen, gereinigt und von evtl. vorhandenen Sauerstoffspuren befreit, indem wir es über glühende Kupferspiralen

leiteten. Die Addition verläuft so lebhaft, daß gekühlt werden muß. Schließlich wird das entstandene hellgelbe Natriumsalz abgesaugt, ausgiebig mit Aether gewaschen und ganz kurze Zeit an der Luft getrocknet. Dabei färbt es sich an der Oberfläche grün. Man bewahrt es zweckmäßig gut verschlossen auf, denn es spaltet Pyridin spontan schon bei gewöhnlicher Temperatur ab.

Analyse des Natriumsalzes:

Der Gehalt an Natrium wurde ermittelt durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure und Wägen als Natriumsulfat. Bei der Kohlenwasserstoffbestimmung mußte die Substanz im Schiffchen mit reinem, wasserfreiem Kaliumbichromat verbrannt werden. Die Stickstoffanalyse endlich konnten wir nicht ohne weiteres nach Dumas ausführen, weil ja das Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur und erst recht im CO_2-Strom Pyridin abgibt, das verloren ginge ohne zu verbrennen. Auch die Kjeldahl-Methode ist nicht anwendbar, da Pyridin-Stickstoff dabei nicht in Ammoniak übergeführt wird. Darum mußte ein anderer Weg eingeschlagen werden. Es kam darauf an, zunächst das leicht abspaltbare Pyridin zu entfernen und gleichzeitig quantitativ zu bestimmen. Dann konnte der Restkörper nach Dumas verbrannt werden. Der Gesamtstickstoffgehalt des ursprünglichen Natriumsalzes ergab sich aus der Summe der Ergebnisse der Teilanalysen. Die Ausführung dieser Bestimmung gestaltete sich folgendermaßen:

Die gewogene Substanz wurde in den Bogen eines U-rohres (ca. 1 cm Durchmesser) gebracht, durch dessen einen Schenkel gut getrocknete Luft in schwachem Strome eintrat, während der andere mit seiner Verlängerung an eine Volhard'sche Vorlage angeschlossen war. Der U-förmige Teil des Rohres befand sich in einem Luftbade, dessen Temperatur auf ungefähr 80° gehalten wurde Das locker gebundene Pyridin ließ sich auf diese Weise glatt in die mit Wasser oder verdünnter Salzsäure beschickte Vorlage übertreiben.

Sobald der kältere Teil des Rohres sich nicht mehr beschlägt, ist die Destillation als beendet anzusehen Durch Zuhilfenahme einer kleinen Flamme wird evtl. noch vorhandenes Pyridin aus dem Schenkel in die Vorlage destilliert. Die Substanz im Rohr wird wieder gewogen und kann jetzt nach Dumas verbrannt werden. Ein wesentlicher Fehler durch Cyanidbildung[1]) entstand dabei nicht, denn der alkalisch gemachte wässrige Auszug des Kupferoxyds gab. mit Ferrosulfat und Salzsäure versetzt, erst nach langem Stehen eine schwache Grünfärbung Das in die Vorlage übergegangene Pyridin wurde mit Salzsäure und Methylorange als Indikator bis zur deutlichen Rotfärbung titriert. Wir be-

[1]) Da die Substanz ja gleichzeitig C, N und Alkali enthält.

dienten uns dabei zum Farbvergleich einer titrierten Pyridinlösung von bekanntem Gehalt.

Die Bestimmung der beim Ansäuern des Natriumsalzes freigemachten Kohlensäure wurde in dem bekannten „Apparat für nasse CO_2-Bestimmung“ ausgeführt.

1. Natriumbestimmung:
   0,2061 g Sbst → 0,0847 g Na_2SO_4 : **13,3**% Na.

2. Kohlenwasserstoffbestimmung:
   0,1968 g Sbst → 0,2964 g CO_2; 0,0650 g H_2O : **41,1**% C; **3,7**% H.

3. Stickstoffbestimmung:
   a) Eingewogen im U-Rohr 0,6758 g Sbst.
   Rückstand nach Destillation 0,4918 g.
   Zur Titration des in Wasser aufgefangenen Pyridins waren verbraucht: 16,5 cm^3 $\frac{n}{10}$ HCl, das entspricht 0,0231 g N.
   Verbrennung nach Dumas:
   0,3968 g Rückstand → 26,8 cm^3 N (p = 743 mm; T = 16° C) das entspricht 0,0383 g N oder 7,8% N des Gesamtrückstandes.
   Gesamtstickstoff im ursprünglichen Salz = (0,0231 + 0,0383) g, d. i. **9,1**% **N.**

   b) Eingewogen im U-Rohr 0,4626 g Sbst.
   Rückstand nach Destillation 0,3550 g
   Das Pyridin wurde in 25 cm^3 HCl (F = 0,101) aufgefangen und mit 25 cm^3 NaOH (F = 0,1005) versetzt. Zum Zurücktitrieren wurden verbraucht: 11,05 cm^3 HCl (F = 0,101) Daraus errechnet sich der Stickstoff zu 0,0194 g.
   Verbrennung nach Dumas:
   0,2751 g Rückstand → 20,1 cm^3 N (p = 727 mm; T = 19° C), Das entspricht 0,0290 g N oder 8,1% N des Gesamtrückstandes.
   Gesamtstickstoff im ursprünglichen Salz = (0,0290 + 0,0194) g, d. i. **10,4**% **N.**

4. Nasse CO_2-Bestimmung:
   0,5870 g Sbst. → 0.1121 g CO_2; 0,5278 g Sbst → 0,0947 g CO_2 d. s. **19,1**%; **17,9**% **CO_2.**

Die gefundenen Werte stimmen etwa auf die Formel des Natriumsalzes einer Pyridincarbonsäure mit 1 Mol H_2O: $C_5H_4N \cdot CO_2Na + H_2O$.

Berechnet für $C_6H_6NO_3Na$:	Gefunden:
44,0% C	41,1% C
4,0% H	3,7% H
14,1% Na	13,3% Na
8,6% N	10,4; 9,1% N
29,5% O	31,5; 32,8% O

Ausfällen der Säure mit CO_2.

Leitet man in die wässrige Lösung des Natriumsalzes Kohlendioxyd ein, so fällt nach einer gewissen Zeit ein weißer amorpher Körper aus, der sich in keinem der gebräuchlichen anorganischen und organischen Lösungsmitteln löst. Er wurde deshalb nur mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, an der Luft getrocknet und so zur Analyse verwandt. Auffällig ist, daß er mit Säuren kein Kohlendioxyd abspaltet.

Analyse:

a) 0,1522 g Sbst → 0 1268 g CO_2; 0,1374 g H_2O
0 2460 g Sbst → 9,5 cm^3 N (p = 746 mm, T = 21° C),
daraus 22,7% C; 10,1% H; 4,4% N; 62,8% O.

Das gefundene Atomverhältnis $C_6H_{32}NO_{13}$ würde etwa einer Säure $C_5H_{6-8}N{\cdot}COOH + 11\ H_2O$ entsprechen.

b) 0,2293 g Sbst → 0,2320 g CO_2; 0,2024 g H_2O
0,2992 g Sbst → 12,8 cm^3 N (p = 748 mm; T = 19° C),
daraus 27.6% C; 9,8% H; 5,7% N; 56,9% O.

Das gefundene Atomverhältnis $C_6H_{24}NO_9$ würde etwa einer Säure $C_5H_{6-8}N{\cdot}COOH + 7\ H_2O$ entsprechen.

Trockenes Erhitzen des Natriumsalzes.

In einem kleinen Fraktionierkolben, der sich in einem Oelbad befand, wurde das Natriumsalz unter einem schwachen Strom von CO_2 ca. 6 Stunden lang auf einer Temperatur von 170—180° gehalten. Dabei destillierte im wesentlichen eine kleine Menge Pyridin ab (aus 8 g Salz ca 2 g). Im Ansatzrohr setzten sich Kristalle an, die durch gelindes Erwärmen vorsichtig heruntergeschmolzen und in einer kleinen Vorlage aufgefangen wurden. Eine Probe davon gab mit Zink und Eisessig die bekannte *y, y'* Dipyridylreaktion Der nicht ganz scharfe Schmelzpunkt der rohen Kristalle lag bei etwa 100° (reines Dipyridyl Smp. 114°). Nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser wurde der Schmelzpunkt 73° gefunden, das ist der des *y, y'* Dipyridyl-Dihydrats.

Aus dem dunkelbraunen Rückstand im Kolben ließ sich mit heißem Wasser Soda ausziehen. Der N-haltige Restkörper war nunmehr alkalifrei und mußte, da es nicht gelang, ihn umzukristallisieren ohne weitere Reinigung verbrannt werden:

0,2409 g Sbst → 0,5548 g CO_2; 0,1505 g H_2O.
0,2401 g Sbst → 23,2 cm^3 N (p = 759 mm; T = 19° C).
Ergebnis: 62,8% C; 7,0% H; 11,3% N.
Das Atomverhältnis ist C_6H_9NO.

Die Lösung des Restkörpers in verdünnter warmer Salzsäure gab mit Ueberchlorsäure und Pikrinsäure amorphe Niederschläge, die wiederum nicht kristallisierbar waren. Das braune Perchlorat war unlöslich in Methyl- und Aethylalkohol, löslich in heißem Wasser unter Zersetzung. Beim Erhitzen auf dem Spatel, verpuffte es lebhaft. Für die Analyse

wurde es kurz mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol-Aether gewaschen und an der Luft getrocknet. Bei der N-Bestimmung nach Dumas explodierte die Substanz im Rohr, so daß der Wert für Stickstoff ausfiel.

Analyse des Perchlorats:

0,1893 g Sbst → 0,3077 g CO_2; 0,0940 g H_2O. Zur Chlorbestimmung [1]) wurden 0,4591 g Sbst mit 7—8 g Natriumcarbonat eine Stunde lang im Platintiegel geschmolzen, in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Silbernitrat gefällt: gef. Ag Cl = 0,2412 g

Ergebnis: 44,3% C; 5,5% H; 13,0% Cl.

Das schmutzig gelbe Pikrat war unlöslich in heißem Wasser und Alkohol. Da auch hier alle Methoden der Reinigung versagten, mußte es nach gründlichem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether und Trocknen an der Luft ohne weiteres verbrannt werden.

Analyse des Pikrats:

0,3404 g Sbst → 0,5966 g CO_2; 0,1266 g H_2O.

0,1779 g Sbst → 20,1 cm N (p = 755 mm, T = 19,5° C).

Ergebnis: 47,8% C; 4,2% H; 13,1% N.

Das Atomverhältnis ist $C_4H_5NO_2$.

II.

1. Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf den Diäthylester der untersalpetrigen Säure.

Der Diäthylester wurde nach der Vorschrift Zorns [2]) durch Umsetzung von Silberhyponitrit mit etwas weniger als der berechneten Menge Aethyljodid in ätherischer Lösung dargestellt. Es sei dazu noch gesagt daß man zweckmäßig mit nicht mehr als der 3—4 fachen Menge Aether verdünnt. Die Reaktion verlief langsamer, als von Zorn angegeben ist. Sie war zu Ende, wenn sich in der ätherischen Lösung kein Jodid mehr nachweisen ließ.

a) Ammoniak.

Durch die gekühlte ätherische Lösung des Esters leiteten wir mehrere Stunden lang einen nicht zu schnellen Strom von Ammoniakgas; dabei wurde der sich verflüchtigende Aether von Zeit zu Zeit ersetzt. Schließlich vertrieben wir ihn gänzlich durch Wasserstoff; es hinterblieb nur eine geringe Menge eines Oels, das nicht mehr explosiv war, und, wenn es ein Amid gewesen wäre, bei der Spaltung mit Salzsäure Ammonsalz hätte geben müssen. Die NH_3-Probe fiel aber negativ aus

[1]) K. A. Hofmann B 43,1080; [2]) B 11,1630.

b) Anilin.

Zu der aus 5 g Aethyljodid erhaltenen Esterlösung wurden 3 g Anilin (geringer Ueberschuß) gegeben und die Mischung mehrere Tage sich selbst überlassen. Dabei wurde sie immer dunkler. Nachdem der Aether wiederum durch Wasserstoff verjagt war, wurde das zurückbleibende, nicht mehr explosive Oel unter vermindertem Druck destilliert. Bei 93° und 32 mm Druck ging eine klare, helle Flüssigkeit über, die die charakteristischen Reaktionen des Anilins gab (löslich in Säuren, Chlorkalkprobe). Auch eine Vakuumdestillation von reinem Anilin bestätigte die angegebenen Daten (93°; 32 mm Druck). Obwohl der Ester zerstört war, hatte dennoch so gut wie keine Umsetzung stattgefunden, denn das Anilin wurde fast in der angewandten Menge wiedergewonnen.

c) Benzylamin.

Die ätherische Lösung des Aethylesters wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge (2 Mol.) Benzylamin versetzt. Nach einigen Tagen zeigte eine Probe dieses Gemisches gegenüber alkoholischem Silbernitrat starke Reduktionswirkung. Der Aether wurde im Wasserstoffstrom verflüchtigt und das zurückbleibende gelbliche Oel unter vermindertem Druck destilliert. Bei 75—80° und 12 mm Druck ging fast alles als klare farblose Flüssigkeit über; sie war identisch mit Benzylamin. Darauf wurde die Vorlage gewechselt und höher erhitzt. So gelang es, zwischen 140—155° drei Tropfen eines Oels überzudestillieren, das beim Versetzen mit alkoholischem Silbernitrat sofort eine starke Abscheidung von metallischem Silber hervorrief.

Ein Versuch, nach Angaben von Hjelt[1]) die Ausbeute bei solchen Amidbildungen dadurch zu erhöhen, daß man den entstehenden Alkohol durch Natriumstückchen unschädlich macht, verlief ergebnislos. Es entstanden dabei nur Komplikationen, aber der Reaktionsverlauf wurde nicht verbessert.

2. Einwirkung von Grignard-Reagens auf den Diäthylester.

Diäthylester und Grignard-Reagens wurden im molekularen Verhältnis 1 : 2 zur Reaktion gebracht, beispielsweise 1.7 g Ester mit Phenylmagnesiumbromid, das aus 4,5 g Brombenzol, 0,7 g Mg und 20 g Aether dargestellt war. Wir ließen dieses Grignard-Reagens langsam in die ätherische Esterlösung eintropfen. Dann wurde das Ganze eine Stunde

[1]) Jahresberichte 1887, 1535.

am Rückflusskühler gekocht und nach dem Erkalten in schwefelsäurehaltiges Wasser gegossen. Die saure wässrige Lösung gab mit Fehlings Reagens keine Reduktion, also lag ein Hydrazin nicht vor. Um zu prüfen, ob sich etwa ein Amin gebildet hatte, wurde sie alkalisch ausgeäthert und der Aether verdampft. Es blieb indessen kein Rückstand. Der von dem sauren Wasser getrennte Aether wurde nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abgedampft. Dabei trat eine schwache Verpuffung ein. Der Rückstand destillierte zwischen 160—240°. Das ölige Destillat war in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich.

Bei dem analogen Versuch mit Aethylmagnesiumjodid wurde folgendes Mengenverhältnis gewählt: der aus 6,5 g Aethyljodid gebildete Ester wurde mit dem aus 1 g Mg und 6,5 g Aethyljodid in ca. 25 g Aether entstandenen Grignard-Reagens eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, nach dem Erkalten in schwefelsäurehaltiges Wasser gegossen, die Aetherschicht von der wässrigen getrennt und getrocknet. Darauf wurde der Aether abdestilliert. Das zurückbleibende Oel — wahrscheinlich nicht umgesetzter Ester — explodierte mit großer Gewalt.

Am 18. Februar 1902 wurde ich, Wilhelm Vollmer, zu Gernrode-Harz geboren. Ich bin evangelisch Vom 6. bis 9. Lebensjahr besuchte ich die Mittelschule meines Geburtsortes, ging dann in die Oberrealschule zu Quedlinburg über und verließ sie mit 18 Jahren nach bestandenem Reifeexamen, um Chemie zu studieren. Ostern 1920 wurde ich an der Universität Halle-Wittenberg immatrikuliert, bestand hier im Juli 1922 das erste, im Juni 1923 das zweite Verbandsexamen. Von Juli 1923 bis Ende Wintersemester 1925/26 wurde vorliegende Arbeit im Chemischen Institut der Universität Halle unter Leitung von Herrn Professor Dr. Weitz ausgeführt. Dem Examen rigorosum unterzog ich mich am 12. Mai 1926.

Herrn Professor Dr. Weitz sei an dieser Stelle für seine freundliche Unterstützung bei der Ausführung der Arbeit gedankt.